

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-320827

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl. H01F 1/153  
C22C 45/02

(21)Application number : 08-243756 (71)Applicant : INOUE AKIHISA  
ALPS ELECTRIC CO LTD  
RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 13.09.1996 (72)Inventor : INOUE AKIHISA  
MIZUSHIMA TAKAO  
FUJITA KOICHI  
YAMAGUCHI MASAKI  
MAKINO TERUHIRO

(30)Priority

Priority number : 08 68818 Priority date : 25.03.1996 Priority country : JP

## (54) FE-GROUP SOFT MAGNETIC METAL-GLASS ALLOY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a Fe-group metal-glass alloy having a soft magnetic property at room temperature and having a high specific resistance, by causing the temperature gap of a supercooling liquid expressed by the crystallization start temperature and the glass transition temperature to be not less than a specified temperature, and causing the specific resistance to be not lower than a specified value.

**SOLUTION:** A Fe-group metal-glass alloy has a temperature gap  $\Delta T_x$  of a supercooling liquid expressed by a formula  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (represents the crystallization start temperature and  $T_g$  represents the glass transition temperature) which is not less than 35K, and a specific resistance of not lower than  $1.5\mu\Omega\text{m}$ . This Fe-group soft magnetic metal glass alloy contains other metallic element and semi-metal element than Fe. Alternatively, this Fe-group soft magnetic metal glass alloy contains at least one or more, selected from P, C, B and Ge as semi-metal elements, or contains at least one or more of P, C, B and Ge as semi-metal elements and Si. Thus, a bulk-like Fe-group soft magnetic metal glass alloy which has a high saturation magnetization, a low coercive force and a high permeability may be provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2000

[Date of sending the examiner's decision] 07.05.2002

S2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-320827

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/153			H 0 1 F 1/14	C
C 2 2 C 45/02			C 2 2 C 45/02	A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-243756	(71) 出願人	591112625 井上 明久 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川 内住宅11-806
(22) 出願日	平成8年(1996)9月13日	(71) 出願人	000010098 アルプス電気株式会社 東京都大田区雪谷大塚町1番7号
(31) 優先権主張番号	特願平8-68818	(71) 出願人	390014535 新技術事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(32) 優先日	平8(1996)3月25日	(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

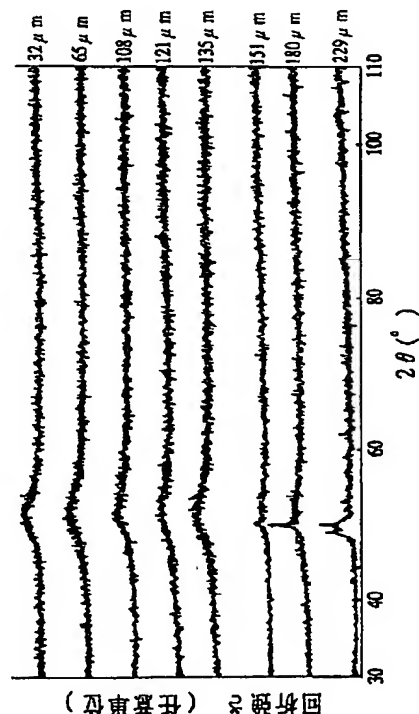
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 F e 基軟磁性金属ガラス合金

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、室温で軟磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く、バルク状のものが容易に得られるとともに、比抵抗が高い F e 基金属ガラス合金を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の F e 基金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が 35 K 以上であり、比抵抗が  $1.5 \mu \Omega m$  以上のものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が35 K以上であり、比抵抗が  $1.5 \mu\Omega\text{m}$  以上であることを特徴とするF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項2】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金が、F<sub>e</sub>以外の他の金属元素と半金属元素とを含有することを特徴とする請求項1に記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項3】 半金属元素として、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上を含有してなることを特徴とする請求項2に記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項4】 半金属元素として、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上およびSiを含有してなることを特徴とする請求項2に記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項5】 他の金属元素が、周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項6】 他の金属元素が、Al、Ga、In及びSnのうちの少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項5に記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項7】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金の組成が原子%で

Al: 1 ～ 10%

Ga: 0.5 ～ 4%

P: 9 ～ 15%

C: 5 ～ 7%

B: 2 ～ 10%

Fe: 残部

であることを特徴とする請求項1、2、3、5、6のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項8】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金の組成が原子%で

Al: 1 ～ 10%

Ga: 0.5 ～ 4%

P: 9 ～ 15%

C: 5 ～ 7%

B: 2 ～ 10%

Si: 0 ～ 15%

Fe: 残部

であることを特徴とする請求項1、2、4、5、6のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項9】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%でGeが0～4%含有されていることを特徴とする請求項7または8に記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項10】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金の組

成に、原子%でNb、Mo、Hf、Ta、W、Zr及びCrの少なくとも1種以上が7%以下含有されていることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項11】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金の組成に、原子%で10%以下のNiと30%以下のCoの少なくとも一方が含有されていることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項12】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金が薄帯状であり、その板厚が20  $\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項13】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金が薄帯状であり、その板厚が20  $\mu\text{m}$ 以上、200  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、3、5、6、7、9、10、11のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項14】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金が薄帯状であり、その板厚が20  $\mu\text{m}$ 以上、250  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、4、5、6、8、9、10、11のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項15】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金のX線回折像がハローパターンを具備することを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

【請求項16】 前記F<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金に、300～500℃の温度範囲の熱処理が施されてなることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のF<sub>e</sub>基軟磁性金属ガラス合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、F<sub>e</sub>基金属ガラス合金に関するもので、従来のアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに大きな厚みを有するものが得られ、優れた磁気特性を有するとともに比抵抗が高いものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から多元素合金のある種のもの、結晶化の前の過冷却液体の状態においてある広い温度領域を有し、これらは、金属ガラス合金 (glassy alloy) を構成するものとして知られている。そして、この種の金属ガラス合金は、従来公知の液体急冷法で製造したアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに厚いバルク状の合金となることも知られている。例えば従来、このような金属ガラス合金として、Ln-Al-TM、Mg-Ln-TM、Zr-Al-TM、Hf-Al-TM、Ti-Zr-B<sub>e</sub>-TM (ただしLnは希土類元素、TMは遷移金属を示す。) 系等の組成のものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来知られているこれらの金属ガラス合金は、いずれも、室温において磁性を持つことはなく、この点において磁性材料として見た場合に工業的には大きな制約があった。従って、従来より室温で磁性を有し、厚いバルク状のものを得ることができる金属ガラス合金の研究開発が進められていた。

【0004】ここで各種の組成の合金において、過冷却液体状態を示すとしても、これらの過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ 、即ち、結晶化開始温度( $T_x$ )と、ガラス遷移温度( $T_g$ )との差、即ち、( $T_x - T_g$ )の値は一般に小さく、現実的には、金属ガラス形成能に乏しく、実用性のないものであることを考慮すると、前記の通りの広い過冷却液体の温度領域を持ち、冷却によって金属ガラスを構成することのできる合金の存在は、従来公知のアモルファス合金の薄帯としての厚さの制約を克服可能なことから、冶金学的には大いに注目されるものである。しかし、工業材料として発展できるか否かは、室温で強磁性を示す金属ガラス合金の発見が鍵となっている。

【0005】本発明は前記の背景に鑑み、室温で軟磁性を有し、従来の液体急冷法で得られるアモルファス合金薄帯よりも厚く、バルク状のものが容易に得られるとともに、比抵抗が高いFe基金属ガラス合金を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のFe基金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が、35K以上であり、比抵抗が $1.5 \mu \Omega m$ 以上であることを特徴とするものである。なお、 $\Delta T$ は40K以上であることがより好ましく、50K以上であればさらに好ましい。本発明において、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金はFe以外の他の金属元素と半金属元素とを含有することを特徴とする。本発明において、半金属元素は、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。また、半金属元素として、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上およびSiを含有していてもよい。本発明において、他の金属元素は周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。具体的には、他の金属元素は、Al、Ga、In及びSnのうちの少なくとも1種以上であることが好ましい。本発明において、Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成は原子%で、Al: 1~10%、Ga: 0.5~4%、P: 9~15%、C: 5~7%、B: 2~10%、Fe: 残部であることを特徴とする。あるいは、Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成が原子%で、Al: 1~10%、Ga: 0.5~4%、P: 9~15%、C: 5~7%、B: 2~10%、Si: 0~15

%、Fe: 残部であってもよい。

【0007】本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成に原子%でGeが0~4%、より好ましくは0.5~4%含有されていてもよい。本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成に原子%でNb、Mo、Hf、Ta、W及びCrの少なくとも1種以上が7%以下含有されていてもよい。本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金の組成に原子%で10%以下のNiと30%以下のCoの少なくとも一方が含有されていてもよい。本発明においては、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金が薄帯状であり、その板厚が20 $\mu m$ 以上であるものが得られる。本発明においては、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金が薄帯状であり、その板厚が20 $\mu m$ 以上、200 $\mu m$ 以下のものを得ることができる。またSiを含有する場合には、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金が薄帯状であり、その板厚が20 $\mu m$ 以上、250 $\mu m$ 以下であるものを得ることができる。本発明において、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金のX線回折像はハローパターンを具備することを特徴とする。本発明では、前記Fe基軟磁性金属ガラス合金に、300~500°Cの温度範囲の熱処理を施してもよい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一例について説明する。従来からFe系の合金として、Fe-P-C系、Fe-P-B系、Fe-Ni-Si-B系等の組成のものがガラス遷移を起こすものとして知られているが、これらの合金の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ はいずれも25K以下と極めて小さく、実際に金属ガラス合金として構成することはできない。これに対して、本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、この過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が、35K以上、組成によっては40~50K以上という顕著な温度間隔を有し、これまでの知見から知られるFe基金属からは全く予期されないものである。しかも、軟磁性についても室温で優れた特性を有する本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、これまでの知見に見られない全く新規なもので、これまでアモルファス合金が薄帯としてしか実現できなかったのに対し、バルク状のものが得られ、温かに実用性に優れたものとなる。

【0009】本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、その組成については、Feを主成分とし、更に、他の金属と半金属とを含有したものと示すことができる。このうち他の金属とは、周期律表のIIA族、IIIB族及びIIIB族、IVA族及びIVB族、VA族、VIA族、VIIA族のうちか選択できるものであるが、中でも、IIIB族、IVB族の金属元素が好適なものとして示される。例えば、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Sn（スズ）である。また、本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金に対し、Ti、Hf、Cu、Mn、Nb、M

o、Cr、Ni、Co、Ta、W、Zrの中から選択される1種以上の金属元素を配合することができる。前記半金属元素としては、例えば、P（リン）、C（炭素）、B（ほう素）、Si（ケイ素）、Ge（ゲルマニウム）を例示できる。より具体的に例示すると、本発明では、その組成が原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：9～15%、C：5～7%、B：2～10%、Fe：残部であって、不可避不純物が含有されていても良いFe基金属ガラス合金である。

【0010】また、更にSiを加えることにより、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を向上させ、アモルファス単相となる臨界板厚を増大させることができる。その結果、室温で優れた軟磁気特性を有するバルク状のFe基軟磁性金属ガラス合金の厚さをさらに厚くすることが可能となる。Siの含有量は多すぎると過冷却液体領域 $\Delta T_x$ が消滅するので、15%以下が好ましい。より具体的に例示すると、本発明のFe基金属ガラス合金は、その組成が原子%で、Al：1～10%、Ga：0.5～4%、P：9～15%、C：5～7%、B：2～10%、Si：0～15%、Fe：残部であって、不可避不純物が含有されていても良い。

【0011】なお、前記の組成において、更にGeを0～4%、好ましくは0.5～4%の範囲で含有しても良い。また、前記組成において、更に、Nb、Mo、Cr、Hf、W、Zrの少なくとも1種を7%以下含有していても良く、更に、Ni10%以下、Co30%以下を含んでも良い。これらのいずれの場合の組成においても、本発明においては、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ は、35K以上、組成によっては40～50K以上が得られる。

【0012】本発明に係るFe基軟磁性金属ガラス合金は、溶製してから鑄造法により、あるいは単ロールもしくは双ロールによる急冷法によって、さらには液中紡糸法や溶液抽出法によって、あるいは高圧ガス噴霧法によって、バルク状、リボン状、線状体、粉末等の種々の形

状として製造される。これらの製造方法によって、従来公知のアモルファス合金の場合に比べて10倍以上の厚さと径の大きさのFe基軟磁性金属ガラス合金を得ることができる。

【0013】これらの方法により得られた前記の組成のFe基軟磁性金属ガラス合金は、室温において磁性を有し、また、熱処理により、より良好な磁性を示す。このため、優れたSoft magnetic特性（軟磁気特性）を有する材料として各種の応用に有用なものとなる。なお、製造方法について付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状等によって、好適な冷却速度が決まるが、通常は1～10<sup>4</sup>K/s程度の範囲を目安とすることができる。そして、実際には、ガラス相（glassy phase）に、結晶相としてのFe<sub>3</sub>B、Fe<sub>2</sub>B、Fe<sub>3</sub>P等の相が析出するかどうかを確認することで決めることができる。

【0014】

【実施例】ここで以下に、本発明の実施例を示し、本発明のFe基軟磁性金属ガラス合金について更に詳細に説明する。

「実施例1」Fe、Al及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金及びBを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気下においてこれらの原料を高周波誘導加熱装置で溶解し、原子組成比がFe<sub>73</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>のインゴットを作製した。このインゴットをるつぼ内に入れて溶解し、るつぼのノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急冷する単ロール法によって、減圧Ar雰囲気下で急冷リボンを得た。製造時のノズル径と、ノズル先端とロール表面との距離（ギャップ）と、ロールの回転数と、射出圧力と、雰囲気圧力を以下の表1のように設定して製造したところ、厚さ35～229μmのリボンを得ることができた。

【0015】

【表1】

板厚 ( $\mu\text{m}$ )	ノズル径 ( $\text{mm}$ )	ギャップ ( $\text{mm}$ )	回転数 ( $\text{r.p.m.}$ )	射出圧力 ( $\text{kgf/cm}^2$ )	雰囲気圧力 ( $\text{cmHg}$ )
108	0.42	0.3	500	0.35	-10
151	0.42	0.3	350	0.35	-10
66	0.42	0.3	800	0.35	-10
124	0.41	0.3	400	0.30	-10
125	0.41	0.3	400	0.30	-10
35	0.42	0.3	1500	0.35	-10
180	0.42	0.3	250	0.30	-10
229	0.42	0.6	250	0.40	-10

【0016】図1は表1に示す各リボン試料のX線回折パターンを示すものである。図1に示すX線回折パターンにより、板厚35～135 $\mu\text{m}$ の試料にあつてはいずれもハローなパターンとなっており、アモルファス単相組織を有していることが判明した。これに対し、板厚151 $\mu\text{m}$ と180 $\mu\text{m}$ の試料では、 $2\theta=50^\circ$ 付近にのみピークが観察された。このピークは、 $\text{Fe}_2\text{B}$ に帰属するピークであると考えられる。更に、229 $\mu\text{m}$ の板厚の試料では先のピーク以外にも $\text{Fe}_3\text{B}$ に帰属するピークが観察されるようになり、更に別の化合物が生成していると思われる。以上の結果から、本発明の組成系の合金を単ロール法により製造することで、35～135 $\mu\text{m}$ までの範囲の板厚のアモルファス単相組織のリボンを得ることができることが判明した。

【0017】図2と図3は、表1に示す各リボン試料のDSC（示差走査熱量測定）曲線を示す。これらの図から、結晶化温度以下の広い温度領域で過冷却液体域が存在し $\Delta T_x = T_x - T_g$ で示される値が大きく、この系の組成の合金が高いアモルファス形成能を有することがわかる。また、これらの図の結果から、229 $\mu\text{m}$ の板厚の試料であってもアモルファス相を有することが明らかになった。図4は、図2と図3に示す各リボン試料のDSC曲線から求めた $T_x$ 、 $T_g$ 、 $\Delta T_x$ の板厚依存性について示したものである。図4に示す結果から、 $T_x$ の値は板厚に依存して変化する傾向は見られず、約506 $^\circ\text{C}$ を示した。 $T_g$ については、229 $\mu\text{m}$ 厚の試料において若干上昇している以外はほぼ一定値（ $T_g=458^\circ\text{C}$ ）を示していることがわかる。 $T_x$ 、 $T_g$ から求めた $\Delta T_x$ については、 $T_g$ が上昇した229 $\mu\text{m}$ 厚の試料以外はほぼ一定値（ $\Delta T_x=47^\circ\text{C}$ ）を示した。

【0018】次に前記各リボン試料について、300～450 $^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理した場合の磁気特性を測定した。熱処理条件は、赤外線イメージ炉を用い、真空中で昇降温速度180 $^\circ\text{C}/\text{分}$ 、保持温度10分の条件とし

て測定した。図5は、前記各リボン試料における磁気特性の熱処理温度依存性について示したものである。また、図6は図5に示すデータの中から必要数抜粋したデータのみを記載したものである。これらの図から、35～180 $\mu\text{m}$ の範囲の板厚試料の $\sigma_s$ （飽和磁化）については、熱処理なしの試料と変わらずに400 $^\circ\text{C}$ までほぼ一定の値を示したが、450 $^\circ\text{C}$ 熱処理においては、劣化する傾向を示した。一方、229 $\mu\text{m}$ の板厚の試料については、400 $^\circ\text{C}$ でピークを示した後、劣化する傾向を示した。この傾向については、実際に229 $\mu\text{m}$ の板厚試料について、熱処理なしの試料と熱処理後の試料のX線回折パターンを比較した。

【0019】また、図7は板厚229 $\mu\text{m}$ の試料について400 $^\circ\text{C} \times 10$ 分の熱処理を行った後のX線回折パターンと熱処理なしの試料のX線回折パターンを比較して示すものである。これらのX線回折パターンのうち、 $2\theta=50^\circ$ 付近に観察される $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{Fe}_3\text{B}$ に帰属すると考えられる2つのピークの相対強度から考えた場合、熱処理なしの試料では2つのピークがほぼ同じであるのに対し、400 $^\circ\text{C} \times 10$ 分の熱処理後においては $\text{Fe}_2\text{B}$ に帰属すると思われるピークのみが強くなっている。従って、熱処理無しの試料において存在する各結晶のうち、 $\text{Fe}_2\text{B}$ のみが低温側で成長しているものと推察される。このため、400 $^\circ\text{C}$ 付近で $\sigma_s$ が最大値を示したものと認められる。そして、この温度以上になると、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 等の結晶が成長したために再び劣化したものと考えられる。一方、151、180 $\mu\text{m}$ の板厚試料では図7に示す結果を参考にすると、熱処理無しの場合に存在する結晶粒（X線回折から $\text{Fe}_2\text{B}$ ）のみが400 $^\circ\text{C}$ まで成長するため $\sigma_s$ に差は観察されないが、それ以上の温度になると他の結晶も成長し始めたため劣化したものと考えられる。

【0020】次に、保磁力 $H_c$ については、各板厚試料とも、350 $^\circ\text{C}$ 熱処理において最小値を示し、熱処理な

しの試料よりも特性が向上する結果となった。更に、熱処理温度を上昇させると保磁力は増大する傾向を示した。また、熱処理無しの試料で結晶が存在すると思われる151、180 $\mu\text{m}$ の板厚試料については、アモルファス単相のものに比較して若干大きな値を示している。なお、229 $\mu\text{m}$ 板厚の試料についての保磁力は測定不能であった。次に、透磁率 $\mu'$  (1kHz)については、熱処理を施すことによって向上し、350 $^{\circ}\text{C}$ で最大値を示した。

【0021】次に、図8は、各リボン試料の各熱処理温度における磁気特性の板厚依存性を示す。また、図9は傾向を見やすくするために図8に示すデータのうち、熱処理温度350 $^{\circ}\text{C}$ のデータと熱処理無しのデータを抜粋して記載したものである。これらの図から明らかなように、 $\sigma_s$ については、熱処理無しの場合において、180 $\mu\text{m}$ 板厚まではほぼ一定の値を示し、それ以上の板厚で劣化する傾向を示した。保磁力 $H_c$ については、熱処理無しの試料でアモルファス単相である125 $\mu\text{m}$ の板厚の試料まではほぼ一定の値を示し、それ以上の板厚においては増大する傾向を示した。また、熱処理により、400 $^{\circ}\text{C}$ まで低下する傾向を示す。次に、透磁率 $\mu'$  (1kHz)については、熱処理無しの試料でアモルファス単相である135 $\mu\text{m}$ まではほぼ一定の値を示し、それ以上の板厚において減少する傾向を示した。熱処理による効果は、400 $^{\circ}\text{C}$ まで向上する傾向を示しているが、板厚増加に従ってその効果は小さくなる。また、450 $^{\circ}\text{C}$

熱処理において大幅に劣化する傾向を示した。

【0022】これらの熱処理による軟磁気特性の変化については、熱処理無しの試料において存在する内部応力が熱処理を行うことによって緩和されるためであると思われる。また、最適熱処理温度 $T_a$ は、今回の試験においては350 $^{\circ}\text{C}$ 付近にあると言える。なお、キュリー温度 $T_c$ 以下の熱処理では、磁区固着による特性劣化が起こる可能性があるため、熱処理温度は少なくとも300 $^{\circ}\text{C}$ 以上必要であると思われる。また、450 $^{\circ}\text{C}$ における熱処理では、熱処理なしの試料の値よりも劣化する傾向にあるため、この系の結晶化温度(約500 $^{\circ}\text{C}$ )に近く、結晶核の生成開始(構造的短範囲秩序)または結晶析出開始による磁壁のピンニングに起因して劣化するものと思われる。従って、熱処理する場合の温度は300~500 $^{\circ}\text{C}$ 、換言すると、300 $^{\circ}\text{C}$ ~結晶化開始温度の範囲であることが好ましく、300~450 $^{\circ}\text{C}$ がより好ましいことが判明した。

【0023】また、これまで得られた表1に示す各板厚の試料における $\sigma_s$  (飽和磁化)と保磁力( $H_c$ )と透磁率( $\mu'$ )と組織構造を表2にまとめて示す。構造はXRD (X線回折法)で構造解析した結果を示し、amoはアモルファス単相、amo+cryはアモルファス相+結晶相の構造を有することを示す。

【0024】

【表2】

板厚 ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$\mu'$ (1kHz)	$\Delta T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	構造 (XRD)
108	146.7	0.057	8280	48.073	amo
151	145.2	0.048	5786	46.801	amo+cry
68	143.7	0.047	7724	47.455	amo
124	144.7	0.054	6750	46.887	amo
135	144.0	0.047	6863	47.279	amo
35	144.1	0.072	9769	47.719	amo
180	145.0	0.089	4627	46.405	amo+cry
229	132.6	-	32	41.358	amo+cry

【0025】図10は、Fe78Si9B13なる組成の比較試料について熱処理なしの試料と370 $^{\circ}\text{C}$ で120分間熱処理した試料、Fe73Al5Ga2P11C5B4なる組成の試料について熱処理なしの試料と350 $^{\circ}\text{C}$ で10分間熱処理した試料のそれぞれに対し、飽和磁化 $\sigma_s$ と保磁力 $H_c$ と透磁率 $\mu'$ のそれぞれの板厚依存性を測定した結果を示す。何れの試料においても板厚30~200 $\mu\text{m}$ の範囲であれば、磁気特性の劣化も少なく、優れた特

性が得られた。

【0026】図11は、Fe78Si9B13なる組成の比較試料について370 $^{\circ}\text{C}$ で120分間熱処理した試料と、Fe73Al5Ga2P11C5B4なる組成の試料について350 $^{\circ}\text{C}$ で10分間熱処理した試料のそれぞれに対し、曲げ試験を行い、最大歪を測定した結果を示す。曲げ試験は、2本のロッドと薄帯試料を用い、2本のロッドの先端部の間にロッドと平行に配置した薄帯を挟み、

2本のロッドを徐々に接近させて帯帯を山状に折り曲げるものとし、このように山状に折り曲げていった場合にリボンが折れて切れたときのロッドの端面間の幅を $L$ とし、帯帯の厚さを $t$ とした場合、 $t/(L-t)$ の値を最大歪 $(\lambda f)$ と定値することにした。図11に示す結果から、Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>なる組成の比較試料は板厚が増加するにつれて急激に折り曲げに弱くなる(換言すると脆くなる)が、本発明に係る組成系の試料では板厚が増加しても折り曲げに弱くなり難い性質(換言すると脆くなり難い)を有している。また、板厚が60 $\mu$ m以上の場合は比較試料よりも本発明系の組成の試料の方が折り曲げに強くなることも明らかになった。

【0027】図12は、Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>なる組成の従来のFe基アモルファス材料と、Fe<sub>73</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>なる組成の本発明に係るFe基金属ガラス合金試料の透磁率における板厚依存性を比較して示す図である。この図の結果から、本発明に係る試料において、軟磁気特性に関し、厚さ60 $\mu$ mまで遜色無い程度の透磁率が得られ、80 $\mu$ m以上の厚さであれば従来材料よりも優れた値が得られることが明らかである。また、軟磁性の面からのみ見ると、透磁率5000以上を得るためには、20~180 $\mu$ mの厚さの範囲が好ましいことが明らかである。

【0028】図13は、Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>なる組成の比較試料と、Fe<sub>73</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>なる組成の試料について、比抵抗の板厚依存性を測定した結果を示す。本発明組成系の試料にあっては、比較例の試料よりも比抵抗が高く、18 $\mu$ m厚~235 $\mu$ m厚の試料まで1.5 $\mu\Omega$ cm以上の値を示した。従って本発明組成系の試料にあっては高周波での渦電流損失が少なく、高周波損失の少ないものを提供できることが判明した。

【0029】「実施例2」次に、Fe<sub>70+x</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>(P<sub>55</sub>C<sub>25</sub>B<sub>20</sub>)<sub>23-x</sub>なる組成において、Fe濃度を変化させてリボン試料をそれぞれ作製し、各リボン試料について構造および特性を調べた。リボン試料の作製は上記実施例1と同様に行い、試料の板厚は30 $\mu$ mとした。図14は、各リボン試料のX線回折パターンを示すものである。この図に示されるように、Fe濃度が71~75原子%( $x=1\sim5$ )の試料にあってはいずれもハローなパターンとなっており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。これに対し、Fe濃度が76原子%( $x=6$ )の試料では、bcc-Feと思われるピークが観察され(図中○で示す)、結晶が生成していることが認められる。

【0030】図15は、各リボン試料のDSC曲線(図示略)から求めた $T_x$ 、 $T_g$ のFe濃度依存性について示したものである。この図の結果から、Fe濃度が70~75原子%( $x=0\sim5$ )の範囲において、 $T_x$ の値はFe濃度の増加に伴って減少している。また、 $T_g$ の値は、Fe濃度が70~73原子%ではFe濃度の増加に

伴って減少し、これよりもFe濃度が増加すると増加する傾向が見られるが、 $T_x$ 、 $T_g$ から求められる $\Delta T_x$ については、35~70 $^{\circ}$ C程度の大きな値が得られている。

【0031】図16は、各リボン試料(熱処理無し)の磁気特性を測定した結果を示したものである。またこの図には、比較試料として従来のFe-Si-B系アモルファス材料(板厚25 $\mu$ m、真空中で370 $^{\circ}$ C $\times$ 120分間の熱処理後)の飽和磁化 $\sigma_s$ と保磁力 $H_c$ と透磁率 $\mu'$ の値をそれぞれ破線で示す。この図から明らかなように、 $\sigma_s$ については、Fe濃度の増加に伴って向上することがわかる。そして、アモルファス単相組織を有するFe濃度範囲においては、Fe濃度が75原子%のときに、Fe-Si-B系の比較試料( $\sigma_s=183$ emu/g)とほぼ同等の $\sigma_s=150$ emu/gの値が得られた。また保磁力 $H_c$ については、アモルファス単相組織を有するFe濃度=75原子%までの試料でほぼ一定の値を示し、それ以上のFe濃度においては大きく増大した。透磁率 $\mu'$ (1kHz)については、Fe濃度の増加に伴って減少する傾向が見られるものの、Fe濃度が70~76原子%の範囲で、透磁率5000以上の優れた軟磁気特性が得られた。この結果より本発明のFe基軟磁性金属ガラス合金において、Feを増加させることによって $\sigma_s$ を向上させることができ、Fe<sub>75</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>9.9</sub>C<sub>4.5</sub>B<sub>3.6</sub>なる組成において、従来のFe-Si-B系アモルファス材料とほぼ同等の $\sigma_s$ を有するFe基軟磁性金属ガラス合金が、単ロール液体急冷法により得られることがわかった。

【0032】「実施例3」次に、上記実施例1の組成にSiを添加してなるFe基軟磁性金属ガラス合金について実施例を挙げ、その効果を明らかにする。原子組成比がFe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Siのインゴットを作製し、これをるつぽ内に入れて溶解し、るつぽのノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急冷する単ロール法によって、減圧Ar雰囲気下で急冷リボンを得た。製造時の条件を、ノズル径0.4~0.5mm、ノズル先端とロール表面との距離(ギャップ)0.3mm、ロールの回転数200~2500r.p.m.、射出圧力0.35~0.40kgf/cm<sup>2</sup>、雰囲気圧力10cmHg、ロール表面状態#1000に設定して製造したところ、厚さ20~250 $\mu$ mのリボンを得ることができた。得られたリボン試料の両表面のうち、作製時にロール表面に接する側をロール面側、その反対側を自由面側という。

【0033】図17は上記で得られた各リボン試料のX線回折パターンを示すものである。測定はリボン試料の自由面側で行った。この図に示すX線回折パターンにより、板厚20~160 $\mu$ mの試料にあってはいずれも、 $2\theta=40\sim60^{\circ}$ にハローなパターンを有しており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。これ

に対し、板厚 $170\mu\text{m}$ 以上の試料では、 $2\theta=50^\circ$ 付近にのみピークが観察された。このピークは、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{B}$ のものに帰属するピークであると考えられる。以上の結果から、本実施例によれば、単ロール法により、 $20\sim160\mu\text{m}$ までの範囲の板厚のアモルファス単相組織のリボンが得られることがわかった。上記実施例1の合金組成では、板厚 $135\mu\text{m}$ 程度まではアモルファス単相組織が得られ、板厚 $151\mu\text{m}$ になると結晶析出によるピークが見られたことから、 $\text{Si}$ を添加することによってアモルファス単相組織が得られる板厚、すなわち臨界板厚が増大することが認められる。

【0034】図18は、上記リボン試料と同様の組成 $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{15}\text{Ga}_2\text{P}_{10}\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}$ を有し、板厚が約 $470\mu\text{m}$ のリボン試料（熱処理なし）のX線回折パターンを示すものである。測定はリボン試料の自由面側とロール面側でそれぞれ行った。 $\text{Si}$ が添加された合金はアモルファスが形成され易いが、このように臨界板厚を越えた試料にあっては、自由面側、ロール面側ともに結晶化していることがわかる。

【0035】図19は、上記で得られた板厚 $22\sim220\mu\text{m}$ の各リボン試料のDSC（示差走査熱量測定）曲線を示すものである。昇温速度は $0.67\text{K}/\text{秒}$ とした。この図から、上記実施例1と同様に、結晶化温度以下の広い温度領域で過冷却液体域が存在し $\Delta T_x = T_x - T_g$ で示される値が大きく、この系の組成の合金が高いアモルファス形成能を有することがわかる。

【0036】図20は、図19に示す各リボン試料、および $\text{Si}$ を添加しないリボン試料について、DSC曲線から求められる $T_x$ 、 $T_g$ 、 $\Delta T_x$ の板厚依存性を調べた結果を示したものである。この図において、 $\Delta$ 、 $\bullet$ 、 $\nabla$ は、 $T_x$ 、 $T_g$ 、 $\Delta T_x$ をそれぞれ示している。この図の結果から、いずれの試料においても、 $T_x$ 、 $T_g$ 、 $\Delta T_x$ ともに、板厚に依存して変化する傾向は見られなかった。また、 $\text{Si}$ を含有するリボン試料の $\Delta T_x$ の値は約 $51\text{K}$ であり、 $\text{Si}$ を含有しないリボン試料の $\Delta T_x$ の値が約 $47\text{K}$ であるのに比べて、 $4\text{K}$ 程度向上していることが認められる。

【0037】次に、前記で得られた厚さ $20\sim250\mu\text{m}$ の各リボン試料について、熱処理を行わない場合と、熱処理した場合の磁気特性をそれぞれ測定した。図21は、各リボン試料の磁気特性の板厚依存性を示す。熱処

理条件は、赤外線イメージ炉を用い、真空中で、上記実施例1の $\text{Si}$ を添加しない試料において最適条件であった昇降温速度 $180^\circ\text{C}/\text{分}$ 、保持温度 $350^\circ\text{C}$ 、保持時間 $30\text{分}$ の条件とした。この図から明かなように、飽和磁化 $\sigma_s$ については、熱処理無しの場合において、板厚にかかわらずほぼ一定で $145\text{emu}/\text{g}$ 程度の値を示した。熱処理後の $\sigma_s$ は、アモルファス単相構造を維持している板厚 $160\mu\text{m}$ までは熱処理無しのものと同じく変わらないが、それ以上の板厚で熱処理無しのものに比べて劣化する傾向を示した。これは、熱処理によって $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 等の結晶が成長したことが原因であると考えられる。

【0038】保磁力 $H_c$ については、熱処理無しの試料では板厚の増加に伴って増大する傾向を示した。また、熱処理後の試料は熱処理無しのものに比べて $H_c$ が低下しており、いずれの板厚においても $0.625\sim0.125\text{Oe}$ の値を示した。このように熱処理によって $H_c$ が低下したのは、上記実施例1と同様に、熱処理無しの試料において存在する内部応力が熱処理を行うことによって緩和されたためであると思われる。またこの図と図9とを比較すると、本実施例では $\text{Si}$ を添加したことにより、上記実施例1の $\text{Si}$ を含有しない $\text{Fe}$ 基軟磁性金属ガラス合金に比べて、熱処理無しの場合はいずれの板厚においても $H_c$ が増大している。しかし、熱処理を施すことで $H_c$ は低下し、 $\text{Si}$ を含有しない $\text{Fe}$ 基軟磁性金属ガラス合金とほぼ同程度となった。

【0039】次に、透磁率 $\mu'$  ( $1\text{kHz}$ ) については、熱処理無しの試料では板厚の増加に伴って減少する傾向を示した。また熱処理によって $\mu'$ は向上し、上記実施例1の $\text{Si}$ を含有しない組成の $\text{Fe}$ 基軟磁性金属ガラス合金とほぼ同等の値が得られた。なお、上記実施例1と同様に、熱処理による効果が板厚増加に従って小さくなる傾向は本実施例でも見られた。

【0040】また、本実施例で得られた各板厚の試料（熱処理無し）における $\sigma_s$ （飽和磁化）と保磁力（ $H_c$ ）と透磁率（ $\mu'$ ）と組織構造を表3にまとめて示す。構造はXRD（X線回折法）で構造解析した結果を示し、amoはアモルファス単相、amo+cryはアモルファス相+結晶相の構造を有することを示す。

【0041】

【表3】

板厚( $\mu\text{m}$ )	Hc(Oe)	$\sigma_s(\times 10^{-3}\text{Wbm/kg})$	$\mu'$ (kHz)	$\Delta T_x(\text{K})$	構造(XRD)
20	0.119	185	5321	—	amo
50	0.090	184	5800	—	amo
72	0.099	182	5800	—	amo
90	0.106	180	5810	—	amo
105	0.126	179	5795	—	amo
130	0.116	178	5000	—	amo
160	0.119	179	4987	51.7	amo
173	0.120	179	4831	50.9	amo+Cry
220	0.123	173	4200	—	amo+Cry
250	0.126	170	4000	—	amo+Cry

【0042】図22は、Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>なる組成の比較試料について370℃で120分間熱処理した試料と、Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub>なる組成の試料について350℃で30分間熱処理した試料のそれぞれに対し、飽和磁化 $\sigma_s$ と保磁力H<sub>c</sub>と透磁率 $\mu'$ のそれぞれの板厚依存性を測定した結果を示す。この結果より、Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>10</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub>なる組成の本発明に係るFe基金属ガラス合金試料は、Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>なる組成の従来の比較試料と比べて、板厚20～250 $\mu\text{m}$ の範囲であれば、磁気特性の劣化も少なく、優れた特性が得られることが認められた。特に軟磁気特性に関しては、本発明に係る試料において、従来材料よりも優れた透磁率の値が得られており、板厚20～250 $\mu\text{m}$ の範囲で透磁率5000以上の優れた軟磁気特性が得られることが認められる。なお、この発明は、以上の例によって何ら限定されるものではなく、その組成、製造方法、熱処理条件、形状等について様々な態様が可能であることは勿論である。

#### 【0043】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が35K以上であり、比抵抗が $1.5\mu\Omega\text{m}$ 以上であるので、従来のアモルファス合金薄帯の厚みの制約を克服し、バルク状態としての提供が可能であって、しかも室温で軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有するFe基金属ガラス合金を提供できる。また、好ましい組成系として、Fe以外の他の金属元素と半金属元素とを含有すること、添加する半金属元素として、P、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上とすること、あるいはP、C、B及びGeのうちの少なくとも1種以上およびSiとすること、他の金属元素として、周期律表IIIB族及びIVB族の金属元素のうちの少なくとも1種以上とすることができ、他の金属元素として、Al、Ga、In及びSnのうちの少なくとも1種以上とすることができる。

【0044】次に本発明によれば、薄帯状で20 $\mu\text{m}$ 以上の厚さ、あるいは20～200 $\mu\text{m}$ の厚さ、特にSiを添加する場合には20～250 $\mu\text{m}$ の厚さであって、比抵抗が $1.5\mu\Omega\text{m}$ 以上であり、しかも室温で軟磁気特性を有するバルク状のFe基軟磁性金属ガラス合金を提供することができる。また、前記軟磁気特性におい

て、飽和磁化が高く、保磁力が低く、透磁率が高いものを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 板厚35 $\mu\text{m}$ ～229 $\mu\text{m}$ の試料におけるX線回折図形を示す図である。

【図2】 板厚35 $\mu\text{m}$ ～135 $\mu\text{m}$ の試料のDSC曲線を示す図である。

【図3】 板厚151 $\mu\text{m}$ ～229 $\mu\text{m}$ の試料のDSC曲線を示す図である。

【図4】 結晶化開始温度 $T_x$ とガラス遷移温度 $T_g$ および $\Delta T_x$ の値の板厚依存性を示す図である。

【図5】 飽和磁化と保磁力と透磁率の板厚依存性を示す図である。

【図6】 図5に示す板厚依存性のデータの一部を抜粋して示す図である。

【図7】 板厚229 $\mu\text{m}$ の試料における熱処理なしの場合と熱処理後のX線回折図形を示す図である。

【図8】 熱処理条件を変えた各試料の飽和磁化と保磁力と透磁率の板厚依存性を示す図である。

【図9】 図8に示す板厚依存性のデータの一部を抜粋して示す図である。

【図10】 組成の異なる各試料の飽和磁化と保磁力と透磁率の板厚依存性を示す図である。

【図11】 組成の異なる試料の最大歪と板厚の関係を示す図である。

【図12】 従来のFe基アモルファス材料と本発明に係る組成の金属ガラス合金の透磁率の板厚依存性を示す図である。

【図13】 従来のFe基アモルファス材料と本発明に係る組成の金属ガラス合金の比抵抗の板厚依存性を示す図である。

【図14】 Fe濃度71～76原子%の試料におけるX線回折図形を示す図である。

【図15】 結晶化開始温度 $T_x$ およびガラス遷移温度 $T_g$ の値のFe濃度依存性を示す図である。

【図16】 飽和磁化と保磁力と透磁率のFe濃度依存性を示す図である。

【図17】 Siを添加した、板厚20～250 $\mu\text{m}$ の試料におけるX線回折図形を示す図である。

【図18】 Siを添加した、板厚470 $\mu\text{m}$ の試料に

おけるX線回折図形を示す図である。

【図19】 Siを添加した試料のDSC曲線を示す図である。

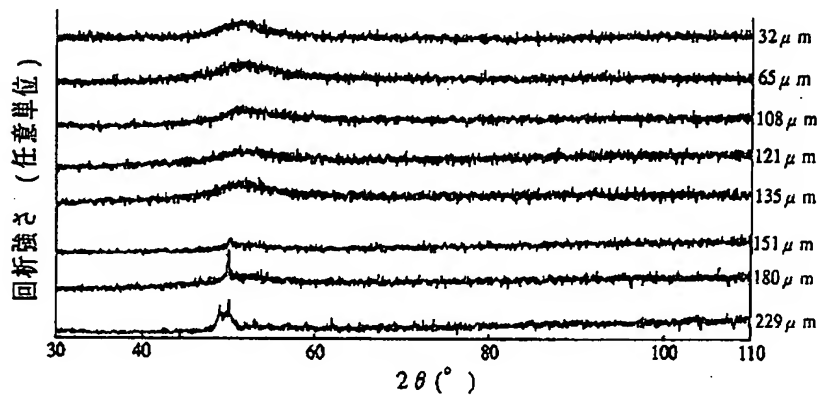
【図20】 結晶化開始温度 $T_x$ とガラス遷移温度 $T_g$ および $\Delta T_x$ の値の板厚依存性を示す図である。

【図21】 Siを添加した試料における熱処理なしの

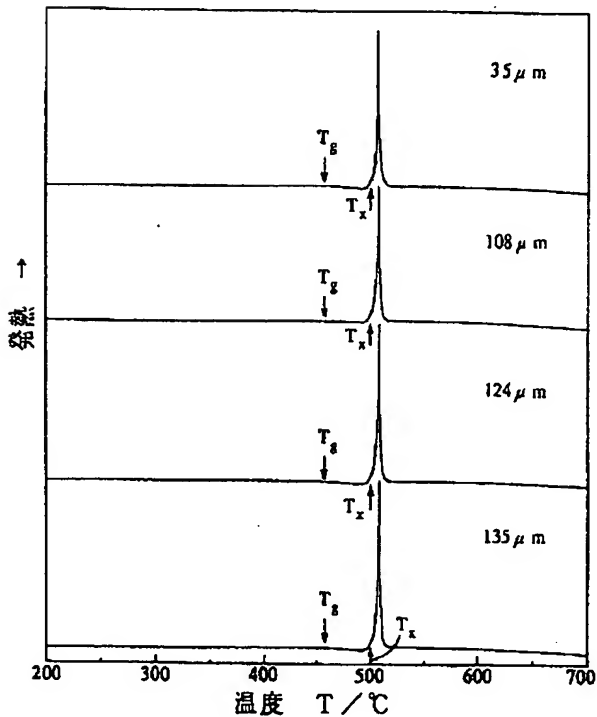
場合と熱処理後の飽和磁化と保磁力と透磁率の板厚依存性を示す図である。

【図22】 従来のFe基アモルファス材料と本発明に係るSiを添加した金属ガラス合金の飽和磁化と保磁力と透磁率の板厚依存性を示す図である。

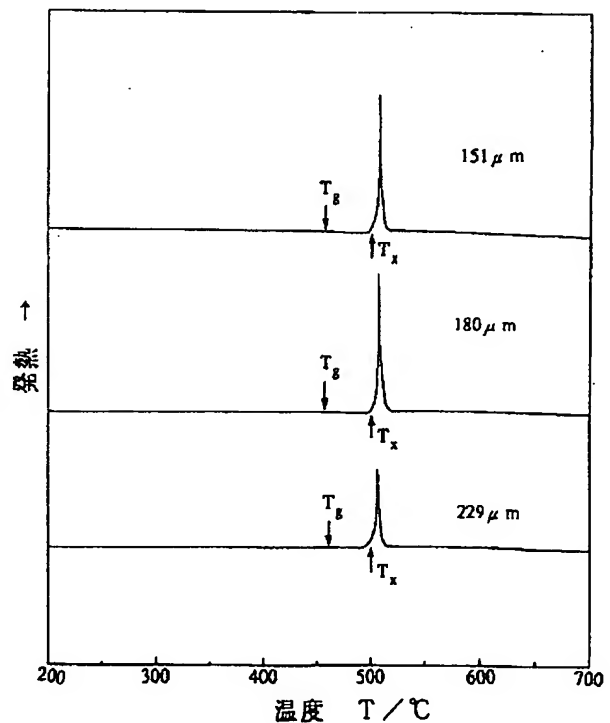
【図1】



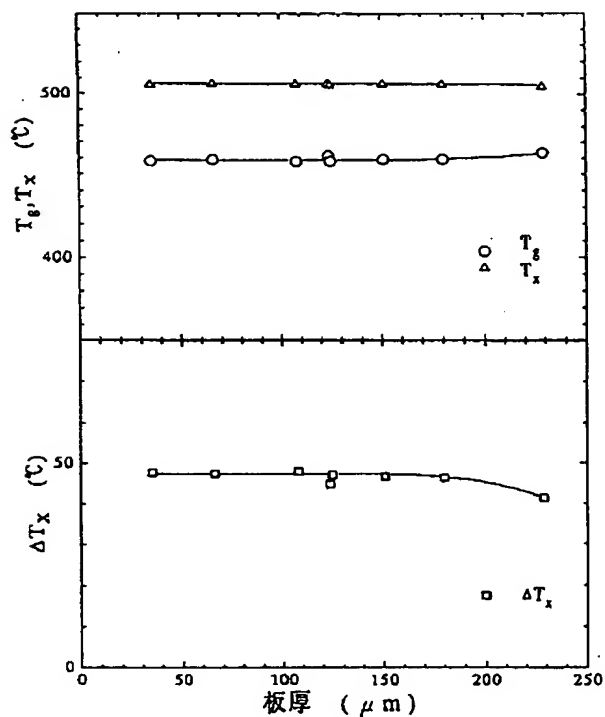
【図2】



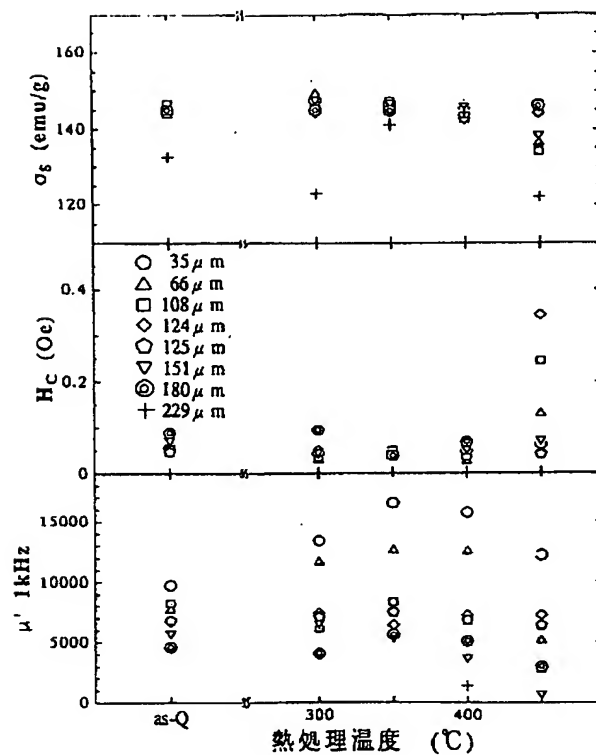
【図3】



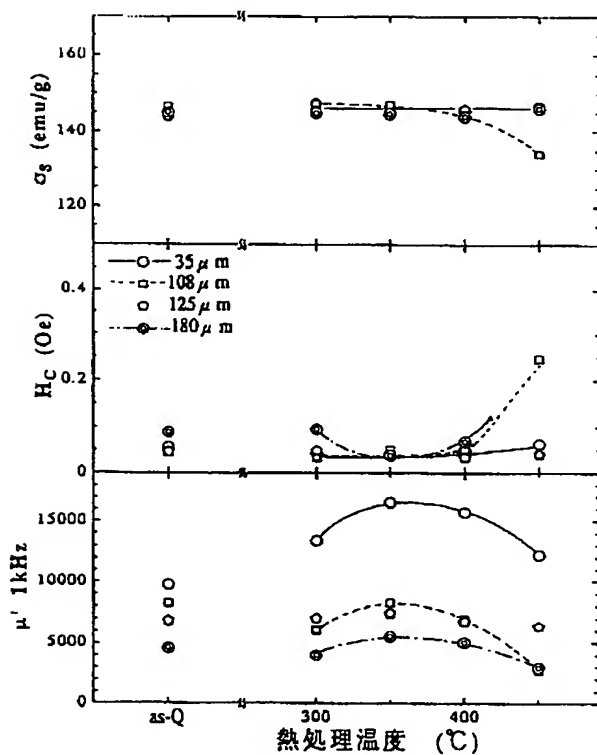
【図4】



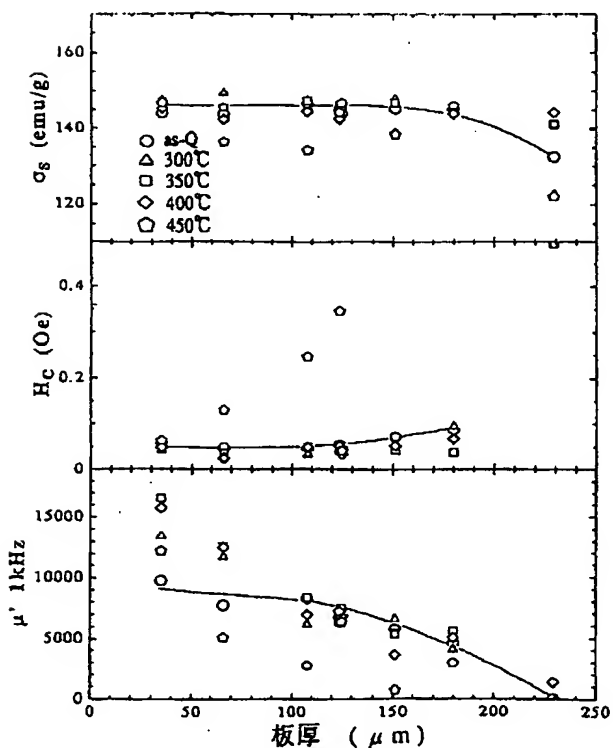
【図5】



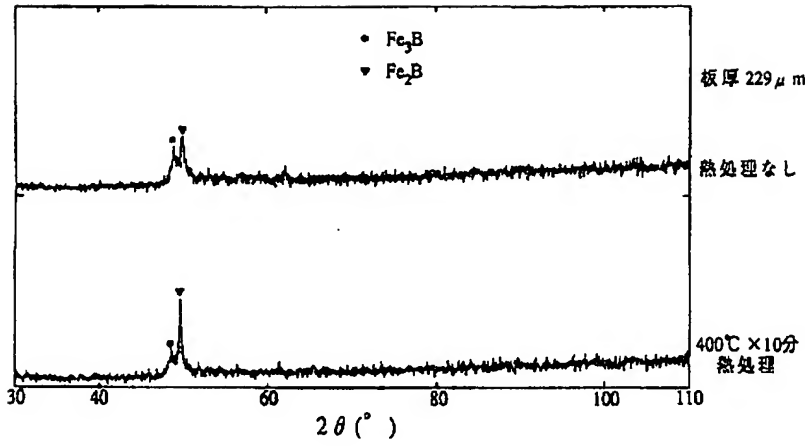
【図6】



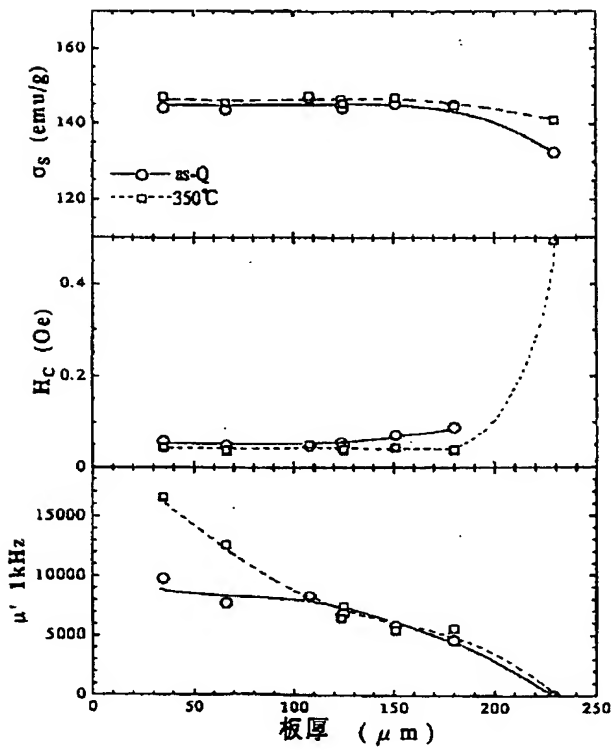
【図8】



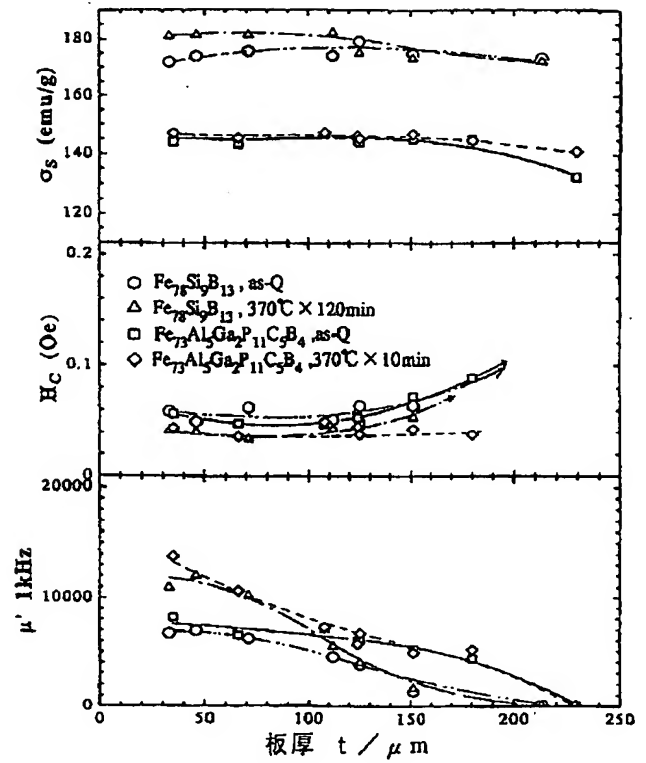
【図7】



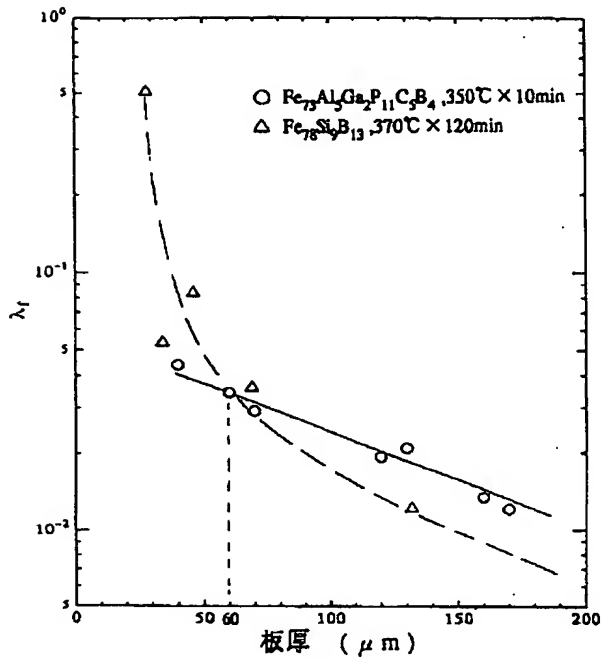
【図9】



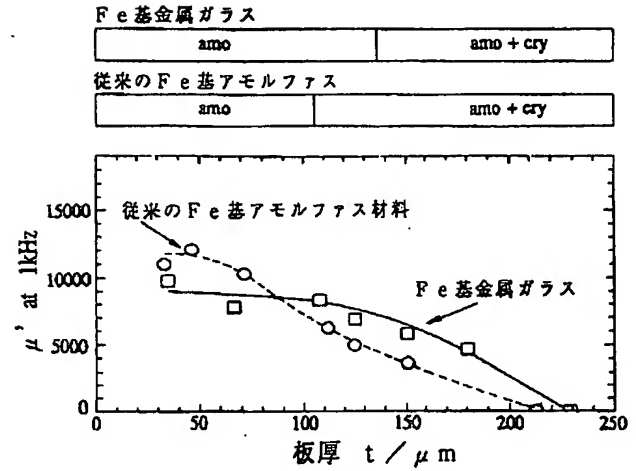
【図10】



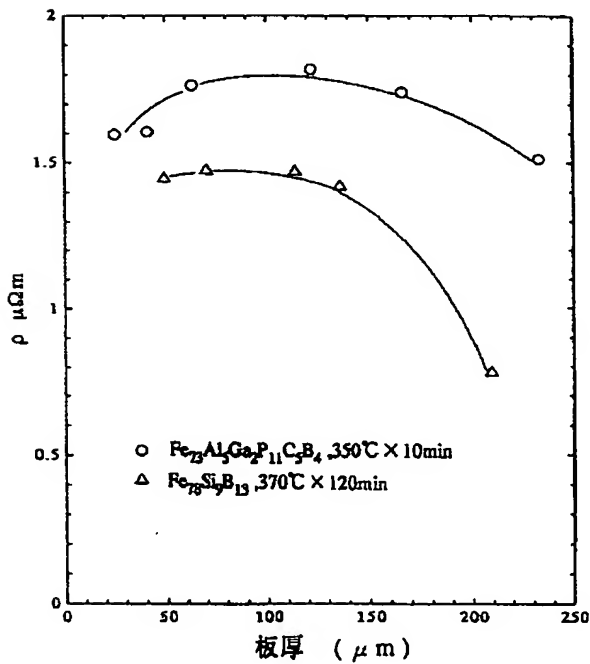
【図11】



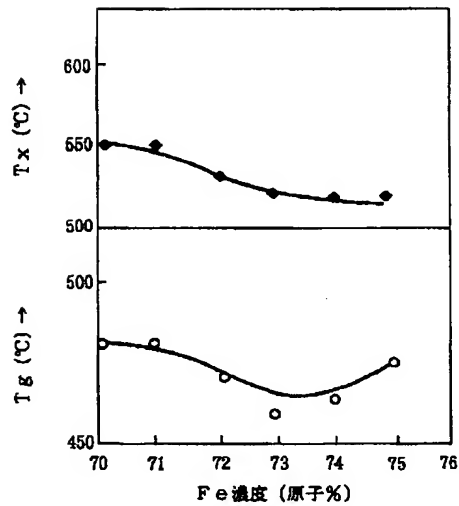
【図12】



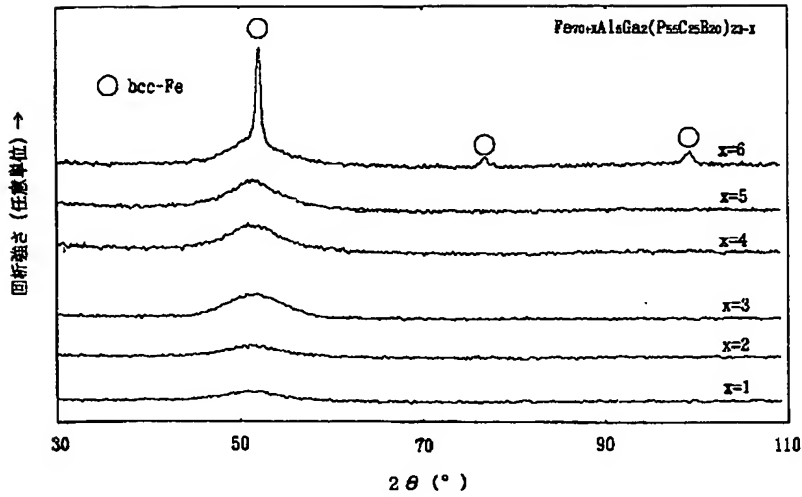
【図13】



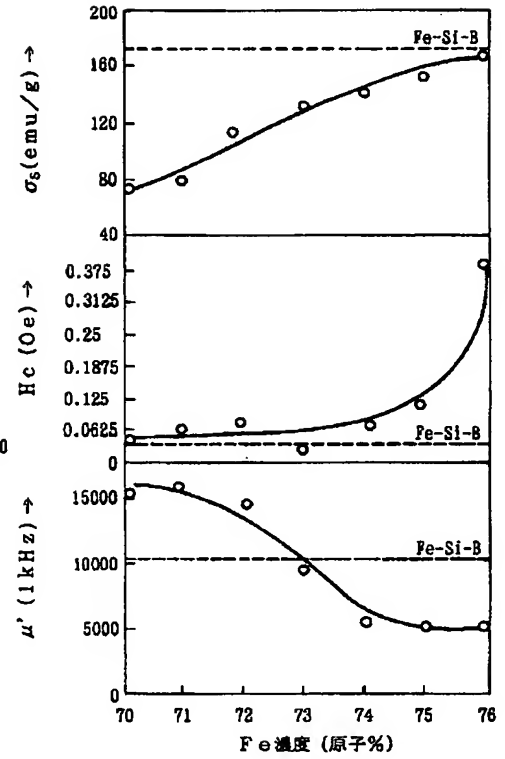
【図15】



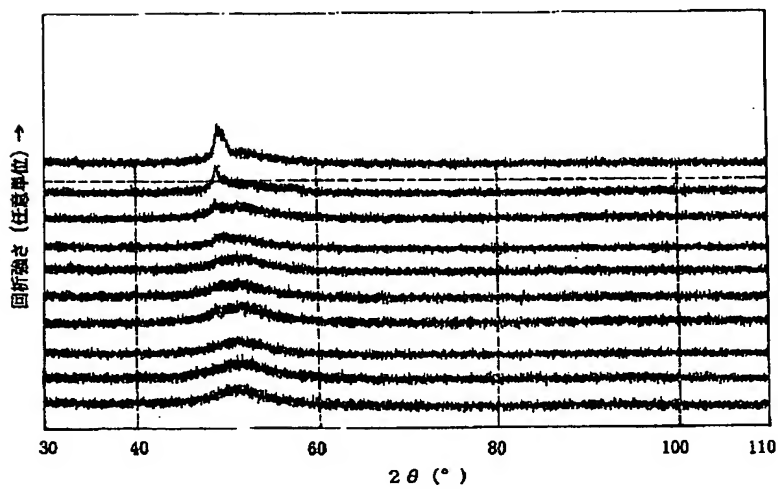
【図14】



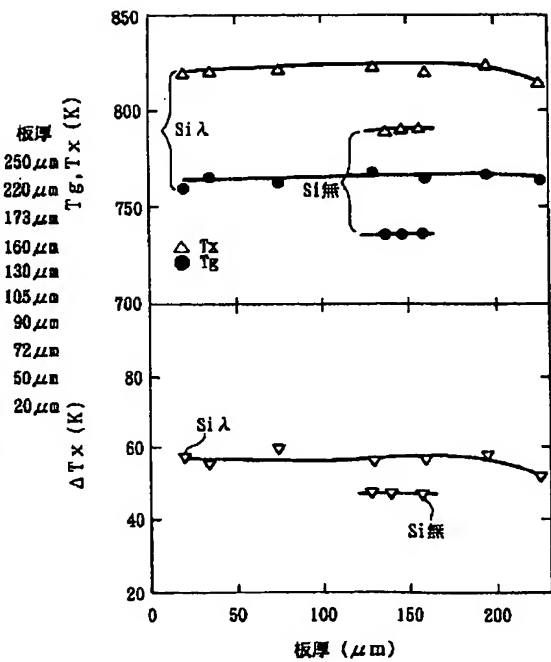
【図16】



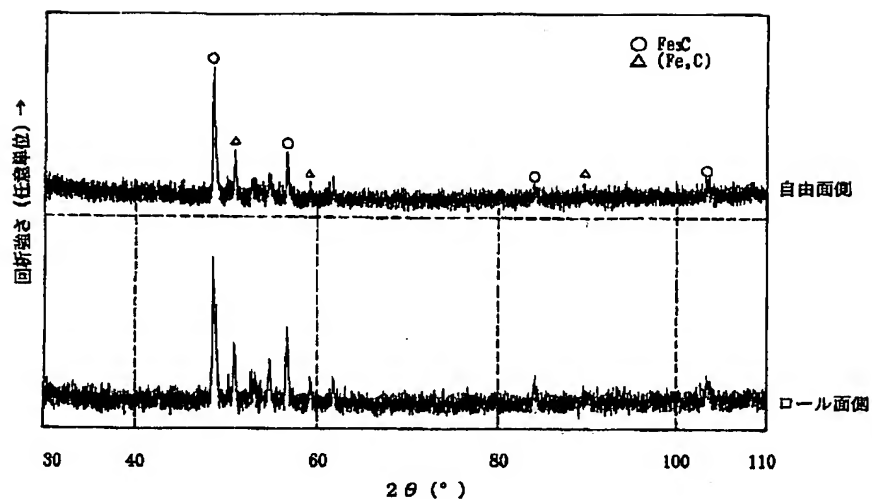
【図17】



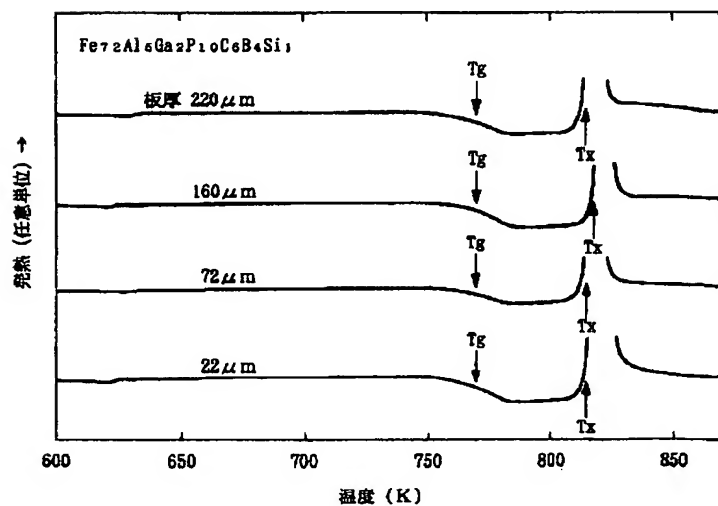
【図20】



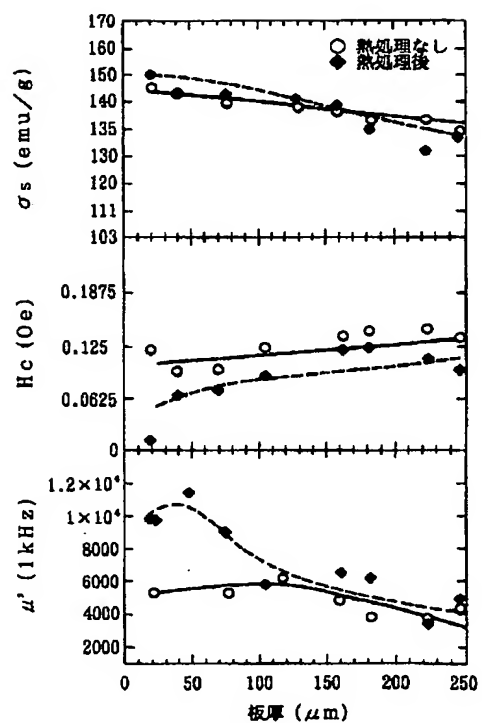
【図18】



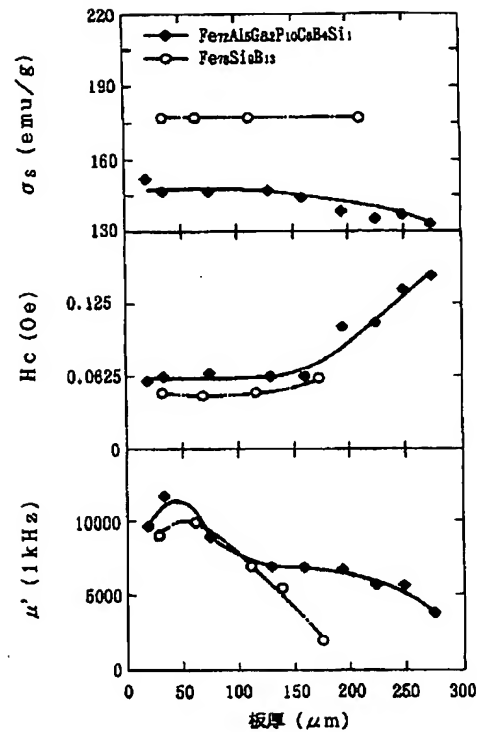
【図19】



【図21】



【図 22】



## フロントページの続き

(72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806

(72)発明者 水嶋 隆夫  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 藤田 浩一  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 山口 巨樹  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 牧野 彰宏  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内